

# 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応の研究 (第5報)\*

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応の各種のニトロ化合物添加に  
依る阻害作用について

浅 岡 忠 知  
安 川 三 郎  
高 田 哲 夫

On the Reaction between Metallic Aluminium and Carbon Tetrachloride: —  
V. Retardation of the Reaction between Aluminium Particles and Carbon Tetrachloride with Various Nitro-Compounds.

Tadatomo ASAKA.  
Saburo YASUKAWA  
Tetsuo TAKADA

In the previous investigation, the retardation of the reaction between aluminium particles and carbon tetrachloride due to a little addition of some Donor reagents, such as, ketones or olefines as inhibitors, has been studied. The present writers carried out analogous studies with eight sorts of nitro-compounds, that is, nitrobenzene, *o*-, *m*- & *p*-nitrotoluenes, *m*-dinitrobenzene, 2,4-dinitrotoluene, 1,3,5-trinitrobenzene and  $\alpha$ -nitronaphthalen.

The outline of the experimental results may be summarized as follows: —

- 1) The relation between the induction period and the amount of each nitro-compound added, has been investigated for eight sorts of nitro-compounds; the retardation curves in this case were found to be quite resemble each other.
- 2) The order for the strength of the inhibiting action of these nitro-compounds may be presumed from the position of each curve in Fig. 13. This order will be ascribed to the difference of chemical constitution of each nitro-compound. The introduction of methyl group into benzene ring may decrease the inhibiting action and the existence of two or three nitro-groups facilitate to the remarkable increasing of the inhibiting action.
- 3) The induction period is affected by the grain size of aluminium particles.

## 1. 緒 言

四塩化炭素をその沸点付近の温度に於てアルミニウム粒と反応せしめると六塩化エタンと塩化アルミニウムを生成するが、この反応には反応誘導期 (Induction Period) があり、それは無水塩化アルミニウム (以後  $\text{AlCl}_3$  と記す) 等の触媒の添加によつて短縮されニトロ化合物やケトン等の Donor reagent の存在によつて延長される事は著者の一人浅岡等によつて以前に見出されたものである<sup>1)</sup>。著者等の研究室に於ては Donor reagent として先づケトン類を選びアセトフェノン<sup>2)</sup>、ベンゾフェノン<sup>3)</sup> 及びシクロヘキサノン<sup>4)</sup> の添加の影響を定量的に調べ、その延長された反応誘導期を各種の  $\text{AlCl}_3$  で短縮する際の効果の大小を以てそれ等の触媒の活性度の比較を試みて来たのである。更に前報<sup>5)</sup> に於ては Donor reagent としてオレフィン (セテン、シクロヘキセン、三塩化

エチレン及び四塩化エチレンの4種)を用い、その添加量と Induction Period との関係等を調べた。本報に於ては各種のニトロ化合物添加に依る反応誘導期の延長即ちこの反応の阻害作用について調べた結果を報告する。ニトロ化合物としてはニトロベンゼン、ニトロトルエン(o, m 及び p の3種), m-ジニトロベンゼン, 2,4-ジニトロトルエン, 1,3,5-トリニトロベンゼン及び $\alpha$ -ニトロナフタレンの合計8種を使用した。

## 2. 実 験

(i) 実験試料 四塩化炭素:  $\Delta$ 印一級品を乾燥後蒸溜し、その物理恒数は B.p. 76.0~76.5°C,  $n_D^{20}$  1.4602~1.4605,  $D_4^{20}$  1.5936~1.5941 で純品の B.p. 76.75°C,  $n_D^{20}$  1.46040,  $D_4^{20}$  1.5955 に近似であるものを使用した。アルミニウム粒:  $\Delta$ 印化学用純で 30~40mesh 及び 40~60mesh のものを使用した。各種ニトロ化合物: 夫々次の如きものを使用した。ニトロベンゼンは一級品で  $n_D^{20}$  1.5540~1.5545 (純品の  $n_D^{20}$  1.55261), p-ニトロトルエンは鹿印化学用で M.p. 52.6~54.0°C (純品の M.p. 54.0~54.4°C), o- 及び m-ジニトロベンゼン及び 1,3,5-トリニトロベンゼンは何づれも特級品, 2,4-ジニトロトルエンは研究室で製し M.p. 68.4~70.8°C (純品の M.p. 69.5~71.0°C),  $\alpha$ -ニトロナフタレンは一級品。

(ii) 実験装置 第1報<sup>5)</sup>に於て述べたものと全く同じ。

(iii) 実験方法 四塩化炭素30.0g, アルミニウム粒 0.5g 及び精秤した或量のニトロ化合物の混合物を反応容器に入れて、これを予め約 84~87°C に加熱しておいた浴の中に漬けると 2~3 分位で沸騰を初める故その沸騰開始の時刻を起点とし、反応混合物が徐々に着色して行つて濃度を増加し遂に黒褐色となりたる所を以て終点としその間の時間を以て誘導期とした。前記の8種類のニトロ化合物の種々の添加量の場合について其の添加量と誘導期との間の関係を調べたのであるが、そのうちニトロベンゼン, p-ニトロトルエン及びm-ジニトロベンゼンの場合にはアルミニウム粒は 30~40mesh について及び 40~60mesh についての両様の実験を行い、その他のニトロ化合物については 30~40mesh のアルミニウム粒についての実験のみに止めた。

(iiii) 実験結果 これは図-1~11にて示される。但し各図は何れもニトロ化合物の添加量を瓦を以て表わし横軸にとり、誘導期を分を以て表わし縦軸にとつて実験の結果を plot したもので夫々の条件は次の表-1に概括される。

表-1 各図の番号とその条件

図の番号	添加ニトロ化合物の種類	アルミニウム粒の大きさ mesh	後の図に於ける Plot の印
1	ニトロベンゼン	30~40	$\Delta$
2	o-ニトロトルエン	//	$\times$
3	m- //	//	$\square$
4	p- //	//	$\bigcirc$
5	m-ジニトロベンゼン	//	$\square$
6	2,4-ジニトロトルエン	//	$\odot$
7	1,3,5-トリニトロベンゼン	//	$\triangle$
8	$\alpha$ -ニトロナフタレン	//	$\bullet$
9	ニトロベンゼン	40~60	$\blacktriangle$
10	p-ニトロトルエン	//	$\bullet$
11	m-ジニトロベンゼン	//	$\blacksquare$

図-1

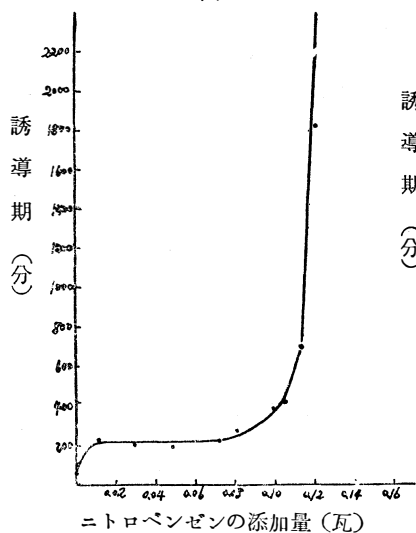


図-2

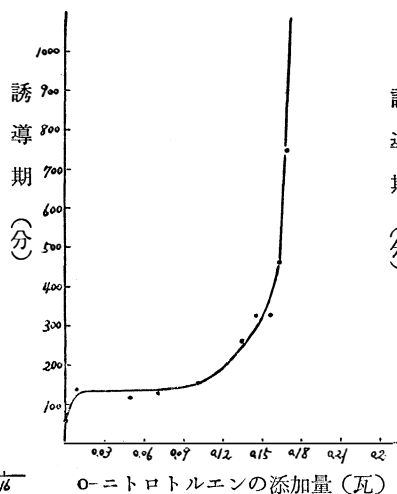


図-3

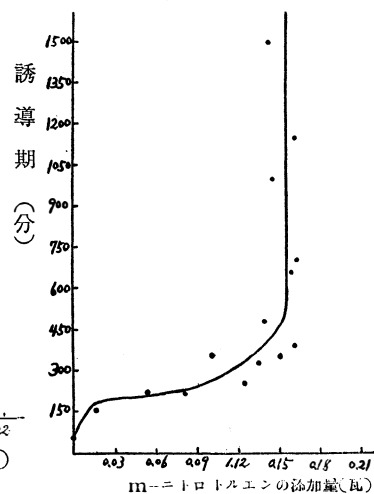


図-4

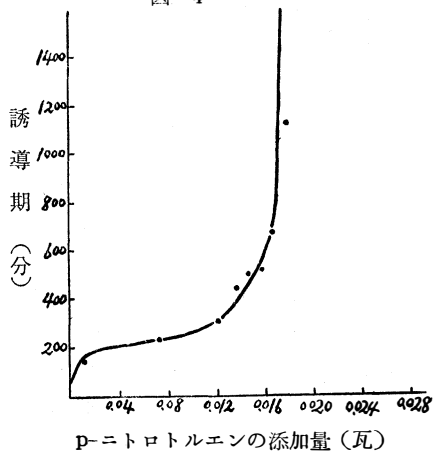


図-5

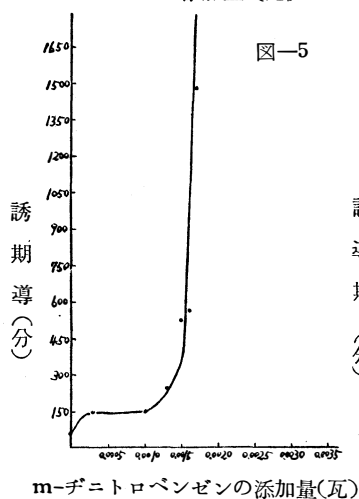


図-6

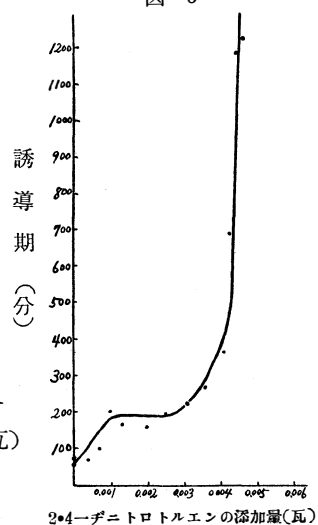


図-7

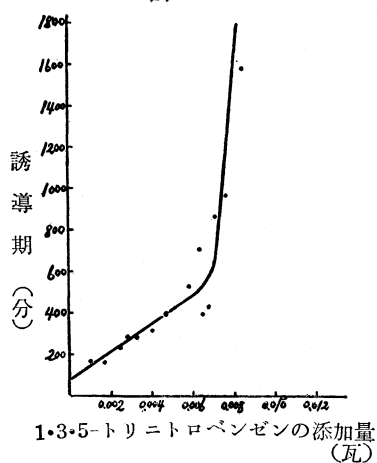


図-8

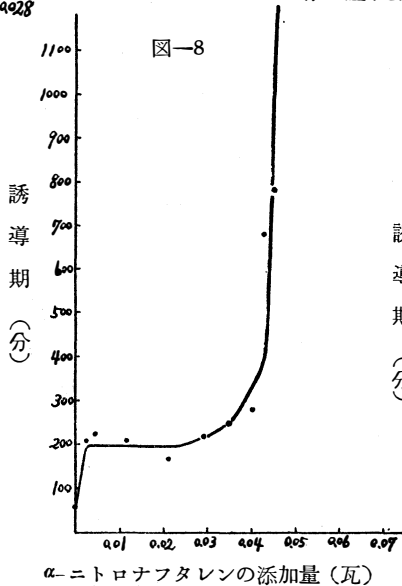


図-9

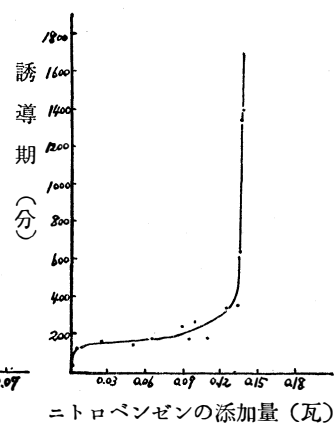


図-10

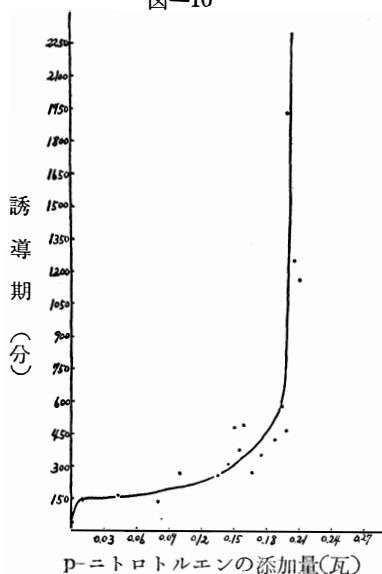


図-11

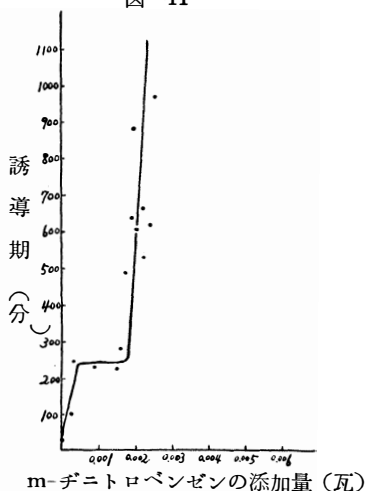
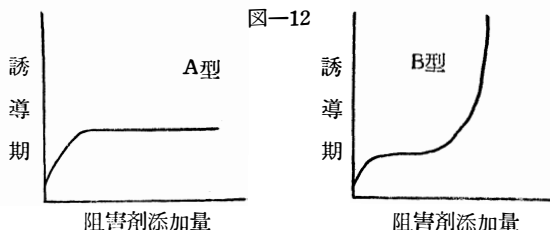


図-12

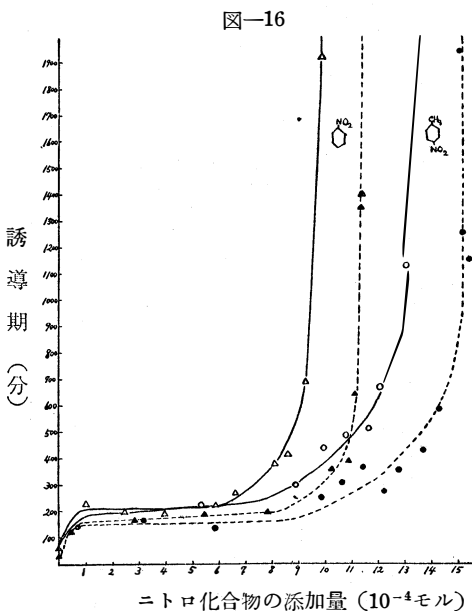
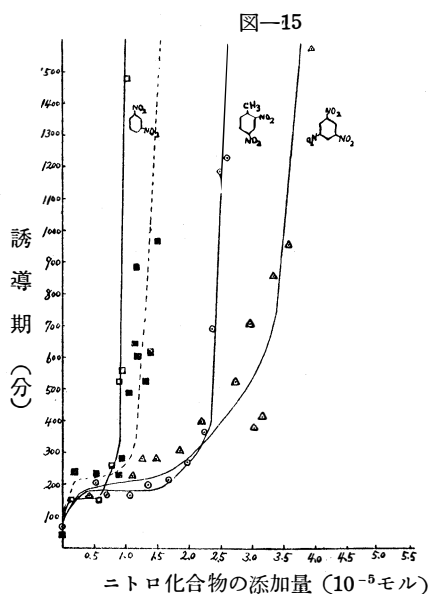
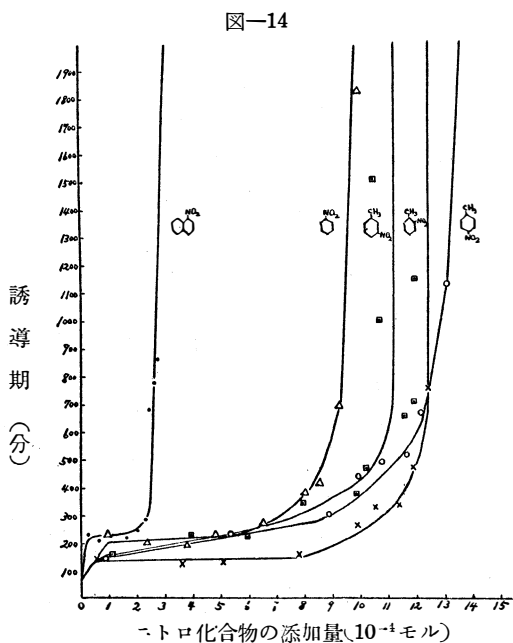
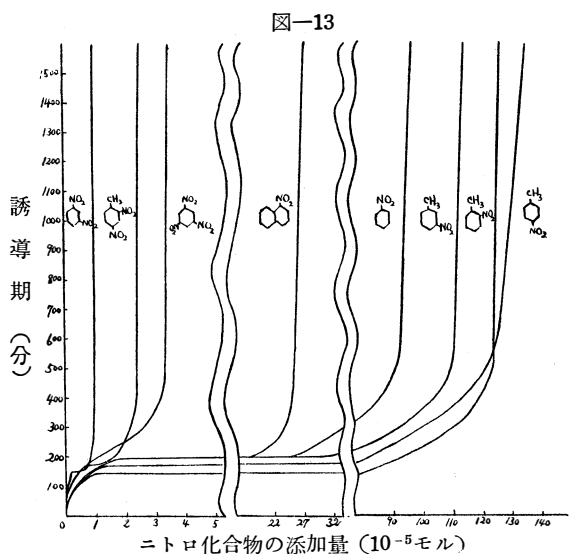


### 3. 実験結果の考察

図-1～11を概観すると全部が同じ傾向の曲線である事が察知される。今前報迄に得られた誘導期と反応阻害剤 (Inhibitor) の添加量との関係を整理すれば大略二つに分類することが考えられ、その場合には図-12の A 型及び B 型の曲線を夫々の基準とする事が妥当となつて来る。従つて A 型曲線に近似のものを与えるものはベンゾフェノン、シクロヘキサノン及びセテン等があり、B 型曲線に近似のものを与えるものはアセトフェノン、シクロヘキセンに続いて本実験に於て取扱われた各種のニトロ化合物がある事になる。

Inhibitor の作用については、この反応そのものの速度の減少及びこの反応に於て生ずる  $\text{AlCl}_3$  を捕捉してその自己触媒としての能力を滅殺する事がその主要なるものと推定される。前者はこの反応が固体と液体との反応であるので固体表面に吸着された Inhibitor 或は固体表面に生じた Inhibitor と  $\text{AlCl}_3$  との化合物の性質によるその中への拡散速度が問題とされ、後者については Inhibitor と  $\text{AlCl}_3$  との結合力の大小が大なる影響をもつと解される。何づれの因子がより多くの影響を及ぼすかは先づ措く事にして、何づれとしても Inhibitor として用いられる化合物の Donor 性に依存する所多く従つてその化合物の少しの構造の差によつてその阻害力の差が生ずる筈である。この点に関して実験結果の考察を進めるのであるが、その前に全般的の事項について更に付け加えておく事にする。図-1～11よりニトロ基を有する有機化合物は何づれもこの反応に対して可成りの阻害作用を有し、その量は夫々異なるも或量以上の添加によつてこの反応を完全に阻止し得る事が知られる。今図-1～8の曲線を横軸の Inhibitor の使用量を重量の瓦の代りにモル数にして書き改めて一つの図に入れて比較してみると図-13が得られ、これによつて試料として使用した 8 種類のニトロ化合物の阻害作用の強弱の順位が明白になつて来る。





更に詳細に渡つて阻害剤たる各ニトロ化合物の構造の影響を知るために 図-13に於ける右方の5曲線を PIot と共に書き直すと図-14が得られ、左方の3曲線を Plot と共に書き直しそれに図-11の曲線をモル数を横軸に書き改めてこれを Plot と共に書き加えれば図-15が得られる。又図-1, 4, 9及び10の曲線を矢張りモル数を横軸として書き改めて纏めれば図-16が得られる。但しこの図-14, 15及び16に於ける曲線の実線は使用アルミニウム粒の大きさが 30~40mesh であり、点線は使用アルミニウム粒の大きさが 40~60mesh の場合を示している。

阻害力の大小の比較はこれ等の曲線より誘導期の無限大となる時の添加量 即ちこの反応の完全阻止に要する量の多少を以てするとすれば図-14, 15及び16より次の事が明かとなる。

(a) メチル基の導入の影響 図-14より o-, m-及びp-のニトロトルエンは何づれもニトロベン

ゼンより阻害力小であり、図—15より 2,4-デニトロトルエンはデニトロベンゼンより阻害力小である事が知られる。従つてベンゼン核へメチル基の導入はニトロ基の阻害力を弱める事が明かにされた。更にメチル基の位置の影響についてはp-とo-位置はその影響が多く、m-位置はそれより影響が少いと認められる。この事実を有機電子論的に考えると、メチル基の感応効果として電子反撓(—I効果)のために二重結合(この場合はベンゼン核)の分極が起る結果としてトルエンのo-とp-位の炭素原子は負性を増し従つてニトロ基の Donor 性は減少する事になる。この事は o-及びp-ニトロトルエン並びに 2,4-デニトロトルエンが相当するベンゼン化合物より阻害力小である事の説明には役立つが、m-ニトロトルエンに対してはそれがo-及びp-より阻害力大である事の説明は出来てもニトロベンゼンよりも阻害力小である事は反応によつて生じた  $\text{AlCl}_3$  によつて一部異性化する事を考えるか又は他の原因によると考えねばならぬ。

(b) ニトロ基の数の影響 図—14と図—15を比較しても図—13を通覧しても、ニトロ基が一個の場合に比して2個3個の場合は阻害力が著しく増加している事が判る。但しニトロ基が3個の場合は2個の場合より反つて阻害力は小である。このニトロ基が1個より2個に増す事によつてその阻害力が桁違いに大となる事は恐らくアルミニウム粒表面への吸着を考える事が一つの有力な説明と推定され、吸着状態に於てニトロ基3個のものでもその中2個丈けが有効とし残りのニトロ基1個は反つてその電子異性効果即ちニトロ基の電子回収効果(+E効果)によつてそのm-位の炭素原子を高電子密度にしそのためm-位のニトロ基の Donor 性を減ずる事になるとすれば1,3,5-トリニトロベンゼンがm-デニトロベンゼン及び2,4-デニトロトルエンより阻害力が弱い事が説明される。

(c) ベンゼン核とナフタリン核との差 図—14より明かな如く $\alpha$ -ニトロナフタレンはニトロベンゼンよりも遥かに阻害力大である。これはナフタレン核がベンゼン核に比し相当不安定であるために $\alpha$ -ニトロナフタレンのニトロ基の方が反応性大である事より説明される。

(d) アルミニウム粒の粒度の影響 これは図—15及び16に於ける3組の曲線から明かであり、40~60meshの方の曲線は30~40meshの方の曲線よりも右方に来ている。これはアルミニウムの表面積がこの反応の速度を支配する以上それの大なる細粒の方がその阻害のために多量の Inhibitor を要するのは極めて当然の結果と解される。

#### 4. 総 括

(i) 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応につき Donor reagent として8種のニトロ化合物(ニトロベンゼン, o-, m-及びp-のニトロトルエン, m-デニトロベンゼン, 2,4-デニトロトルエン, 1,3,5-トリニトロベンゼン及び $\alpha$ -ニトロナフタレン)を添加してその添加量と反応誘導期との間の関係を調査した。

(ii) 各ニトロ化合物の阻害の様相を示す曲線は全部同じ傾向の曲線で図—12のB型であつてアセトフェノン及びシクロヘキセンの場合と類似であつた。

(iii) 各ニトロ化合物の阻害力の順位は図—13に示された。この阻害力の順位と各ニトロ化合物の構造との関係は次の3点に集約された。

(a) メチル基の導入は阻害力を減少させる。これは大体メチル基の感応効果(—I効果)より説明される。

(b) ニトロ基の数は1個の場合に比し2個及び3個の場合は桁違いに阻害力が増大するが、ニトロ基3個の場合は2個の場合より反つて阻害力が弱い。これはアルミニウム粒の表面へのニトロ化合物の吸着等を推定し更に第3のニトロ基の電子異性効果(+E効果)をも考慮すれば説明される。

(c)  $\alpha$ -ニトロナフタレンはニトロベンゼンより阻害力大である。これはニトロナフタレンの反応性の方が大である事より説明される。

(iv) アルミニウム粒の粒度の影響を調べ、アルミニウム粒の表面積がこの反応の速度を支配する事が推定された。

—文 献—

※ 日本化学会第7年会（昭和29年4月1日）にて発表。

1) 浅岡，中原，滝川，森：日本化学会（昭和22年4月4日）にて発表。

2) 浅岡忠知：本誌 **3**, 49 (1951)

3) 浅岡忠知：本誌 **4**, 52 (1953)

4) 浅岡，安川，荒館：本誌 **4**, 58 (1953)

5) 浅岡，安川，金盛，荒館：本誌 **5**, 32 (1954)

# 工 学 部 紀 要 第 6 卷

## 正 誤 表

頁	行	誤	正
目 次	6 行 目	参 炭 層	滲 炭 層
2 頁	3 行 目	$\Phi = \frac{d\phi}{dt}$ としつゝ回路	$\Phi = \frac{d\phi}{dt}$ とし，回路
4 頁	5 行 目	2. 実 験 装 置 及 賢 測	2. 実 験 装 置 及 観 測
6 頁	14 行 目	$\alpha = \beta$	$\alpha = 0$
23 頁	10 行 目	第五章……線路伝学特性	第五章……線路伝送特性
24 頁	文 献 (4)	Boostr	Booster
36 頁	12 行 目	0一及びの次に挿入	挿入する語句 $m$ —ニトロトルエン，
46 頁	3行目英文表題	Solusion	Solution
81 頁	15 行 目	鑄 造 案 件	鑄 造 条 件
85 頁	下から2行目	$\int v dt -$	$\int v dt =$
89 頁	一番下の行	名 古 屋 高 校	名 古 屋 高 工
136頁	16行目	$90-\phi-27.5^{\circ}$	$90-\phi-23.5^{\circ}$
英文目次	18行目	Anhydrons	Anhydrous
"	21行目	Saponin Solusion	Saponin Solution